

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-174626

(P 2 0 0 1 - 1 7 4 6 2 6 A)

(43) 公開日 平成13年6月29日(2001.6.29)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
G02B 5/22		G02B 5/22	2H048
C08J 5/18	CFD	C08J 5/18	4F071
C08K 5/16		C08K 5/16	4J002
5/56		5/56	
C08L 67/02		C08L 67/02	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-354717
 (22) 出願日 平成11年12月14日(1999.12.14)

(71) 出願人 000005278
 株式会社ブリヂストン
 東京都中央区京橋1丁目10番1号
 (72) 発明者 小林 太一
 東京都小平市小川東町3-5-5
 (72) 発明者 杉町 正登
 東京都小平市小川東町3-5-5
 (72) 発明者 斉藤 伸二
 東京都小平市小川東町3-1-1
 (72) 発明者 喜多野 徹夫
 東京都小平市小川東町3-1-1
 (74) 代理人 100086911
 弁理士 重野 剛

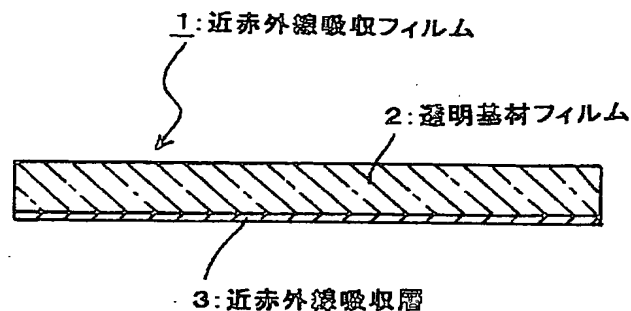
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 近赤外線吸収フィルム

(57) 【要約】

【課題】 耐熱、耐湿、耐紫外線性に優れ、PDPの前面に配置される近赤外線吸収フィルムとして好適な高耐久性近赤外線吸収フィルムを提供する。

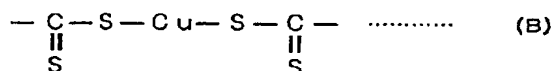
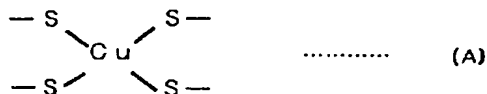
【解決手段】 透明基材フィルム2の表面に近赤外線吸収層3が形成されてなる近赤外線吸収フィルム1。近赤外線吸収層3にジイモニウム系化合物よりなる近赤外線吸収剤と1, 2-ベンゼンチオール銅錯体系化合物等の特定の銅系酸化防止剤とが含有されている。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明基材フィルムの表面に近赤外線吸収層が形成されてなる近赤外線吸収フィルムにおいて、該近赤外線吸収層にジイモニウム系化合物よりなる近赤外線吸収剤と、下記構造 (A) を有する銅錯体及び／又は下記構造 (B) を有する銅化合物とが含有されていることを特徴とする近赤外線吸収フィルム。

【化 1】



【請求項 2】 請求項 1 において、該近赤外線吸収層はベースポリマー中に該ジイモニウム系化合物と、該銅錯体及び／又は銅化合物とを分散させた層であることを特徴とする近赤外線吸収フィルム。

【請求項 3】 請求項 2 において、近赤外線吸収層中のジイモニウム系化合物の含有割合がベースポリマー 1 0 0 重量部に対して 0. 0 1 ~ 1 0 0 重量部であることを特徴とする近赤外線吸収フィルム。

【請求項 4】 請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項において、近赤外線吸収層中の銅錯体及び／又は銅化合物の含有割合がジイモニウム系化合物 1 0 0 重量部に対して 0. 0 1 ~ 1 0 0 重量部であることを特徴とする近赤外線吸収フィルム。

【請求項 5】 請求項 2 ないし 4 のいずれか 1 項において、ベースポリマーがアクリル樹脂又はポリエステル樹脂であることを特徴とする近赤外線吸収フィルム。

【請求項 6】 請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項において、透明基材フィルムがポリエステルフィルムであることを特徴とする近赤外線吸収フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は近赤外線吸収フィルムに係り、特に、耐熱、耐湿、耐紫外線性に優れ、プラズマディスプレイ (PDP) の前面に配置される近赤外線吸収フィルムや、自動車のウィンドウガラスに貼着される熱線吸収フィルムとして好適な高耐久性近赤外線吸収フィルムに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 PDP の前面に配置される電磁波シールド性光透過窓材の PDP 側は、一般に近赤外線吸収フィルムが貼着されている。また、自動車のウィンドウガラスにも熱線吸収のために近赤外線吸収フィルムが貼着される。この近赤外線吸収フィルムや、熱線吸収フィルタ、ビデオカメラ視感度補正用フィルタ等に用いられる

近赤外線吸収フィルムには、近赤外線の選択的吸収性能が高く、近赤外線を高度に遮断し、一方で可視光領域の透過率は高く、無色で透明性に優れることが望まれる。

【0 0 0 3】 従来、近赤外線吸収フィルムとしては、ベースポリマー中に、フタロシアニン系、ニッケル錯体系、アゾ化合物、ポリメチン系、ジフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、又はキノン系化合物よりなる近赤外線吸収剤を分散させた近赤外線吸収層を透明基材フィルム表面に形成したものが提供されている。また、特開平 1 1 - 9 5 0 2 6 号公報には、近赤外線吸収効率及び可視光透過率を高めるために、これらの近赤外線吸収剤のうちの 2 種以上を近赤外線吸収層中に含有させた近赤外線吸収フィルムが提案されている。

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】 近赤外線吸収フィルムにあつては、更に、その使用環境上、耐熱性、耐湿性、耐紫外線性に優れることが要求される。特に、PDP の前面に配置される近赤外線吸収フィルムでは、PDP からの発熱で長時間高温条件に晒されることから、耐熱性に優れることが要求される。また、自動車のウィンドウガラスに貼着される近赤外線吸収フィルムについても耐熱性が要求される。

【0 0 0 5】 しかしながら、従来の近赤外線吸収フィルムでは、耐熱性等において十分に満足し得る性能が得られておらず、高温条件での使用により、近赤外線吸収性能が低下するため、その改善が望まれている。特に、近年の電磁波シールド性光透過窓材の薄肉化に伴い、電磁波シールド性光透過窓材の近赤外線吸収フィルムと PDP とは近接して配置されるようになってきていることから、近赤外線吸収フィルムにあつてはより一層の耐熱性の向上が望まれている。

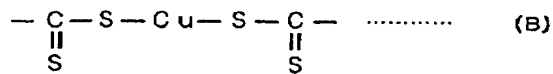
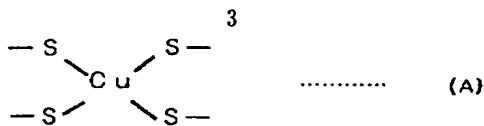
【0 0 0 6】 本発明は上記従来の実情に鑑みてなされたものであつて、耐熱、耐湿、耐紫外線性に優れ、PDP の前面や自動車のウィンドウガラスに設けられる近赤外線吸収フィルムとして好適な高耐久性近赤外線吸収フィルムを提供することを目的とする。

【0 0 0 7】

【課題を解決するための手段】 本発明の近赤外線吸収フィルムは、透明基材フィルムの表面に近赤外線吸収層が形成されてなる近赤外線吸収フィルムにおいて、該近赤外線吸収層にジイモニウム系化合物よりなる近赤外線吸収剤と、下記構造 (A) を有する銅錯体及び／又は下記構造 (B) を有する銅化合物とが含有されていることを特徴とする近赤外線吸収フィルム。

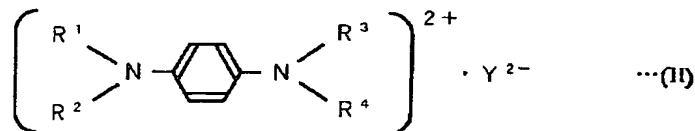
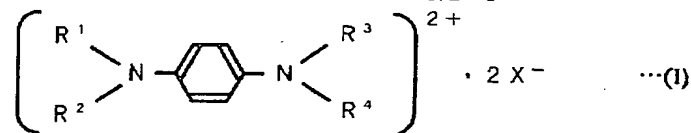
【0 0 0 8】

【化 2】



【0009】本発明に従って、近赤外線吸収層中の近赤外線吸収剤としてジモニウム系化合物を用いると共に、近赤外線吸収層中に酸化防止剤として上記特定の銅錯体及び／又は銅化合物を共存させることにより、近赤外線吸収フィルムの耐熱性、耐湿性、耐紫外線性が著しく改善され、例えば高温環境下での使用においても長期に亘り近赤外線吸収性能を維持し得る近赤外線吸収フィルムが提供される。

【0010】本発明において、近赤外線吸収層はベースポリマー中にジモニウム系化合物と銅錯体及び／又は銅化合物を分散させた層であり、この近赤外線吸収層中のジモニウム系化合物の含有割合はベースポリマー100重量部に対して0.01～100重量部、銅錯体及び／又は銅化合物の含有割合はジモニウム系化合物100重量部に対して0.01～100重量部であること



【0017】なお、上記(I)、(II)式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、水素、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基又は芳香族系の官能基を表し、 X^- は1価の負イオン、 Y^{2-} は2価の負イオンを表す。

【0018】 X^- としては I^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 F^- 等のハロゲンイオン、 NO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 SbF_6^- 等の無機酸イオン、 CH_3COO^- 、 CF_3COO^- 、安息香酸イオン等の有機カルボン酸イオン、 CH_3SO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、ベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン等の有機スルホン酸イオン等が挙げられる。また、 Y^{2-} としてはスルホン酸基を2個有する芳香族ジスルホン酸イオンが好ましく、例えばナフタレン-1,5-ジスルホン酸、 R 酸、 G 酸、 H 酸、ベンゾイル H 酸（ H 酸のアミノ基にベンゾイル基が結合したもの）、 p -クロルベンゾイル H 酸、 p -トルエンスルホン酸、クロル H 酸（ H 酸のアミノ基が塩素原子に置換したもの）、クロルアセチル H 酸、メタニル γ 酸、6-スルホナフチル- γ

が好ましい。

【0011】また、ベースポリマーとしてはアクリル樹脂又はポリエステル樹脂が好ましく、透明基材フィルムとしてはポリエステルフィルムが好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】以下に図面を参照して本発明の近赤外線吸収フィルムの実施の形態を詳細に説明する。

【0013】図1は本発明の近赤外線吸収フィルムの実施の形態を示す断面図である。

【0014】この近赤外線吸収フィルム1は透明基材フィルム2の表面に、ジモニウム系化合物と特定の銅錯体及び／又は銅化合物を含む近赤外線吸収層3が形成されたものであり、この近赤外線吸収層3はベースポリマーにジモニウム系化合物と銅錯体及び／又は銅化合物とを分散させ、適当な溶剤で希釈して濃度調整したコーティング液を透明基材フィルム1の表面にコーティングし、コーティング膜を乾燥させることにより形成することができる。

【0015】本発明において、近赤外線吸収剤として用いるジモニウム系化合物としては、下記一般式(I)又は(II)で表されるものが挙げられる。

【0016】

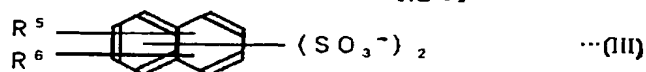
【化3】

酸、 C 酸、 ϵ 酸、 p -トルエンスルホン酸、ナフタリン-1,6-ジスルホン酸、1-ナフトール-4,8-ジスルホン酸等のナフタレンジスルホン酸誘導体、カルボニル J 酸、4,4'-ジアミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸、ジ J 酸、ナフタル酸、ナフタリン-2,3-ジカルボン酸、ジフェン酸、スチルベン-4,4'-ジカルボン酸、6-スルホ-2-オキシ-3-ナフトエ酸、アントラキノン-1,8-ジスルホン酸、1,6-ジアミノアントラキノン-2,7-ジスルホン酸、2-(4-スルホフェニル)-6-アミノベンゾトリアゾール-5-スルホン酸、6-(3-メチル-5-ピラゾロニル)-ナフタレン-1,3-ジスルホン酸、1-ナフトール-6-(4-アミノ-3-スルホ)アニリノ-3-スルホン酸等のイオンが挙げられる。より好ましい2価の有機負イオンはナフタレンジスルホン酸イオンであり、さらに好ましい2価の有機負イオンとしては、例えば下記一般式(III)で表されるイオンが挙げられる。

【0019】

5

【化4】



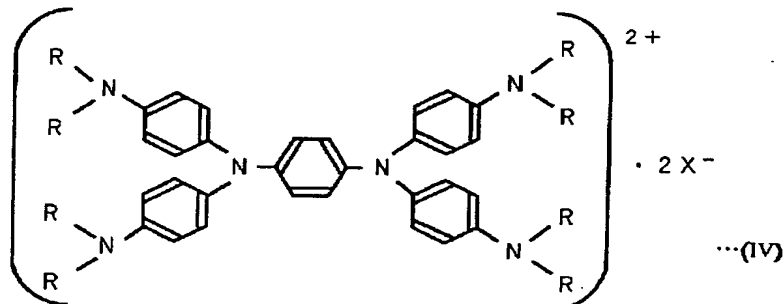
【0020】上記(III)式中、 R^5 、 R^6 は、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、水酸基、アルキルアミノ基、アミノ基、 $-\text{NHCOR}^7$ 、 $-\text{NHSO}_2\text{R}^7$ 、 $-\text{OSO}_2\text{R}^7$ （ここで、 R^7 は、置換もしくは未置換のアリール基又は置換もしくは未置換のアルキル基を表す）又はアセチル基を表す。

【0021】このようなジイモニウム系化合物の好適なものとしては、下記一般式(IV)で表されるものが挙げられる。

【0022】

【化5】

10

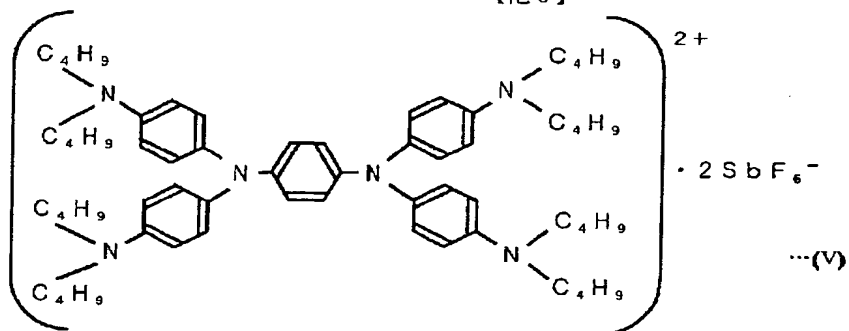


【0023】上記(IV)式中、 R は炭素数1~8のアルキル基、好ましくは n -ブチル基であり、 X^- としては好ましくは BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 SbF_6^- が挙げられる。

【0024】具体的なジイモニウム系化合物としては、下記構造式(V)で表されるものが挙げられる。

【0025】

【化6】

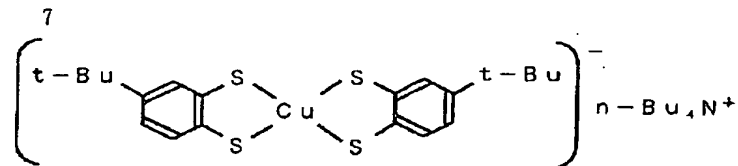


【0026】また、前記構造(A)を有する銅錯体としては、1,2-ベンゼンチオール銅錯体系化合物が挙げられ、具体的には下記構造式(VI)で表されるビス(4- t -ブチル-1,2-ジチオフェノレート)銅-テトラ- n -ブチルアンモニウムや下記構造式(VII)で表さ

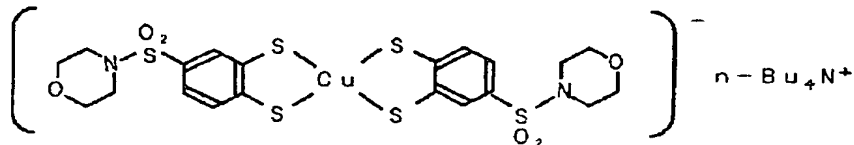
れる4-モルホリノスルホニル-1,2-ベンゼンジチオール銅錯体が挙げられる。

【0027】

【化7】



…(VI)



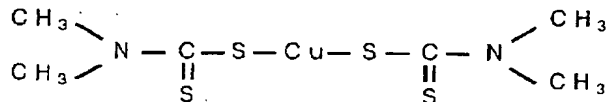
…(VII)

(Bu:ブチル基)

【0028】また、前記構造(B)を有する銅化合物としては、下記構造式(VIII)で表されるジメチルジチオカルバミン酸銅が挙げられる。

【0029】

【化8】



【0030】これらジモニウム系化合物及び銅錯体及び／又は銅化合物は、いずれも市販品を好適に用いることができる。

【0031】本発明において、近赤外線吸収層中のジモニウム系化合物の含有量は、少な過ぎると近赤外線吸収効果が不足し、多過ぎると可視光透過性が悪くなることから、ジモニウム系化合物はベースポリマー100重量部に対して0.001～100重量部、特に0.01～50重量部、とりわけ0.1～10重量部とするのが好ましい。

【0032】また、近赤外線吸収層中の銅錯体及び／又は銅化合物は、少な過ぎると耐熱性、耐湿性等の耐久性向上効果が不足し、多過ぎると近赤外線吸収層が着色して近赤外線吸収フィルムの外観が悪くなるため、銅錯体及び／又は銅化合物はジモニウム系化合物100重量部に対して0.01～100重量部、特に0.1～50重量部、とりわけ0.5～30重量部とするのが好ましい。

【0033】なお、近赤外線吸収層のベースポリマーとしては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂、(メタ)アクリル酸エステルの単独重合体或いは共重合体等、好ましくはアクリル樹脂又はポリエステル樹脂が用いられる。

【0034】一方、透明基材フィルムとしては、特に限

定されるものではないが、ポリエステル系、アクリル系、セルロース系、ポリエチレン系、ポリプロピレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリカーボネート系、フェノール系、ウレタン系樹脂フィルムなどが用いられ、特に透明性、耐環境性等の観点から、ポリエステル系樹脂フィルムが好ましく用いられる。

【0035】透明基材フィルムとしては、機械的強度、薄肉化の面から、膜厚10μm～1mm程度のものを用いるのが好ましい。

【0036】また、近赤外線吸収層は、近赤外線吸収性、可視光透過性の面から、厚さ0.5～50μm程度に形成されることが好ましい。

【0037】なお、近赤外線吸収層には、その近赤外線吸収性能や可視光透過性、耐久性等を損なわない範囲において、ジモニウム系化合物並びに前記銅錯体及び／又は銅化合物以外の添加剤を配合してもよく、例えば、ジモニウム系化合物以外の近赤外線吸収剤、具体的にはフタロシアニン系、ニッケル錯体系、アゾ系、ポリメチン系、ジフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、キノン系等の近赤外線吸収剤や、前記銅錯体及び／又は銅化合物以外の酸化防止剤、具体的にはフェノール系、アミン系、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、硫黄系、リン酸系、亜リン酸系、金属錯体系の酸化防止剤を配合しても良く、また紫外線に対する耐久性向上の観点から紫外線吸収剤を配合しても良い。更に、フィルムの外観の改良のための着色剤、顔料、色素等を配合しても良い。

【0038】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0039】実施例1～8、比較例1, 2

表1に示す配合の近赤外線吸収層形成材料をジクロロメタン18.5g、テトラヒドロフラン37g及びトルエン37gの混合溶剤に溶解してコーティング液を調製

し、このコーティング液を幅200mm、厚さ100μmのポリエチレンフィルムにコーティングし、室温で乾燥して厚さ5μmの近赤外線吸収層を形成した。

【0040】この近赤外線吸収フィルムを80℃で50

0時間保持し、前後の吸光度から、下記式により1090nm吸光度残存率を算出し、結果を表1に示した。

【0041】

【数1】

$$1090\text{nm吸光度残存率} = \frac{80^\circ\text{C, 500時間経過後の1090nm吸光度}}{\text{初期1090nm吸光度}}$$

【0042】

【表1】

例		実 施 例								比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
近赤外線吸収層形成材料(8)	ベースポリマー ※1	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	ジイモニウム系化合物A ※2	0.25	0.25	0.22	0.3	0.35	—	—	—	0.28	0.32
	ジイモニウム系化合物B ※3	—	—	—	—	—	0.25	—	—	—	—
	ジイモニウム系化合物C ※4	—	—	—	—	—	—	0.25	—	—	—
	ジイモニウム系化合物D ※5	—	—	—	—	—	—	—	0.25	—	—
	銅ジチオレン系錯体A ※6	0.025	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	銅ジチオレン系錯体B ※7	—	0.025	0.006	0.1	0.035	0.025	0.025	0.025	—	—
	Niジチオレン化合物 ※8	—	—	—	—	0.28	—	—	—	—	0.28
1090nm吸光度残存率		0.94	0.94	0.92	0.92	0.84	0.90	0.91	0.92	0.78	0.71

※1: 旭化成工業社製ポリエステル樹脂「デルベツ80N」

※2: 日本カーリット社製「CIR-1081」化合物名はN, N, N', N'-テトラキス(p-ジブチルアミノフェニル)-p-フェニレンジイモニウムの六フッ化アンチモン酸塩

※3: 日本カーリット社製「CIR-1080」化合物名はN, N, N', N'-テトラキス(p-ジブチルアミノフェニル)-p-フェニレンジイモニウムの過塩素酸塩

※4: 日本カーリット社製「CIR-1083」化合物名はN, N, N', N'-テトラキス(p-ジブチルアミノフェニル)-p-フェニレンジイモニウムのテトラフルオロリン酸塩

※5: 日本化薬社製「IRG-022」化合物名はN, N, N', N'-テトラキス(p-ジブチルアミノフェニル)-p-フェニレンジイモニウムの六フッ化アンチモン酸塩

※6: 住友精化社製「BBT」化合物名はビス(4-tert-ブチル-1, 2-ジチオフェノール)銅-テトラ-tert-ブチルアンモニウム

※7: 住友精化社製「EST」化合物名は4-モルホリノスルホニル-1, 2-ベンゼンジチオール銅錯体

※8: みどり化学社製「MIR-101」化合物名はビスジチオベンジルニッケル

【0043】表1より明らかなように、近赤外線吸収層にジイモニウム系化合物と銅ジチオレン系錯体を配合した本発明の近赤外線吸収フィルムであれば、85℃で500時間保持した後も1090nm吸光度残存率が0.8以上の好結果が得られており、耐熱性に優れることがわかる。

【0044】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明によれば、耐熱性、耐湿性、耐紫外線性等に著しく優れ、長期に亘り近赤外線吸収能の低下の問題のない高耐久性の近赤外線吸収フィルムが提供される。

【0045】このような本発明の近赤外線吸収フィルムは、特に、長時間、高熱環境下に晒されるPDPの前面に配置される近赤外線吸収フィルムとして好適である。

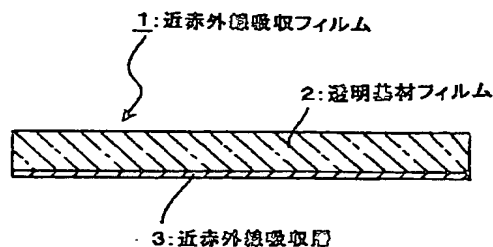
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の近赤外線吸収フィルムの実施の形態を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 近赤外線吸収フィルム
- 2 透明基材フィルム
- 3 近赤外線吸収層

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ページ	テ-マコード (参考)
C09K 3/00	105	C09K 3/00	105	
// C09B 57/10		C09B 57/10		

(72)発明者 小坪 秀史

東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1

F タ-ム (参考) 2H048 CA04 CA12 CA17 CA26
4F071 AA02 AA15 AA31 AA43 AC12
AC13 AE09 AE22 AH07 AH16
BA02 BB02 BC01
4J002 AA011 BB031 BB121 BG001
CF001 CG001 EN006 EN056
EN137 EV147 EV157 EV307
EZ007 FD206 FD207